



日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE 4 2002

TC 2800 MAIL ROOM

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 9月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-271414

出 願 人

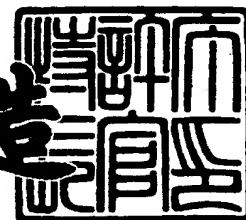
Applicant(s):

住友特殊金属株式会社

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3102665

【書類名】 特許願  
【整理番号】 SS01118A  
【提出日】 平成13年 9月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01F 1/053  
C21D 6/00  
C22C 38/00  
H01F 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 金清 裕和

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 三次 敏夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 住友特殊  
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 広沢 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101683

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥田 誠司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082969

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908800

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 鉄基永久磁石の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶湯急冷法によって鉄基永久磁石を製造する方法であって、  
表面の中心線粗さ  $R_a$  が  $20\mu\text{m}$  以下の冷却ロールを  $10\text{m}/\text{秒}$  以上の表面周速度で回転させる工程と、

前記鉄基永久磁石用原料合金の溶湯を、案内面が水平方向に対して  $1\sim 80^\circ$  の角度を形成する案内手段上に供給し、前記合金溶湯を前記冷却ロールとの接触領域に移動させる工程と、

前記合金溶湯を前記冷却ロールの表面に接触させることにより前記合金溶湯を急冷し、それによって急冷凝固合金を作製する工程と、  
を包含する鉄基永久磁石の製造方法。

【請求項 2】 前記急冷凝固合金を作製する工程において、  
前記合金溶湯の 1 条あたりの溶湯急冷処理速度を  $0.7\text{kg}/\text{分}$  以上  $4\text{kg}/\text{分}$  未満の範囲内に調節する請求項 1 に記載の鉄基永久磁石の製造方法。

【請求項 3】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$  ( $\text{T}$  は  $\text{Co}$  および  $\text{Ni}$  からなる群から選択された 1 種以上の元素、 $\text{Q}$  は  $\text{B}$  および  $\text{C}$  からなる群から選択された 1 種以上の元素、 $\text{R}$  は希土類金属元素、 $\text{M}$  は、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Au}$  および  $\text{Ag}$  からなる群から選択された一種以上の元素) で表現され、組成比率  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $m$ 、および  $n$  が、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.5 \leq z \leq 6$  原子%、

$0 \leq m \leq 0.5$ 、および

$0 \leq n \leq 5$  原子%、

を満足し、

結晶の平均長軸長さが  $1\text{nm}$  以上  $50\text{nm}$  以下の強磁性硼化物相が平均粒径  $20\text{nm}$  以上  $200\text{nm}$  以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相の結晶粒界または亜粒界に

分散する金属組織を有している鉄基永久磁石のための急冷合金の製造方法であって、

中心線粗さ  $R_a$  が  $20\ \mu\text{m}$  以下の冷却ロールを  $10\text{ m/秒}$  以上の表面周速度で回転させる工程と、

前記組成式を満足する合金溶湯を、案内面が水平方向に対して  $1\sim 80^\circ$  の角度を形成する案内手段上に供給し、前記冷却ロールとの接触領域に前記合金溶湯を移動させる工程と、

前記合金溶湯を前記冷却ロールの表面に接触させることにより前記合金溶湯を急冷し、それによって急冷凝固合金を作製する工程と、  
を包含する急冷合金の製造方法。

【請求項 4】 前記急冷凝固合金を作製する工程において、

前記冷却ロールによって急冷される前記合金溶湯の 1 条あたりの溶湯急冷処理速度を  $0.7\text{ kg/分}$  以上  $4\text{ kg/分}$  未満の範囲内に調節する請求項 3 に記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 5】 前記合金溶湯の動粘度を  $5 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{秒}$  以下に調節する請求項 3 または 4 に記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 6】 前記合金溶湯の動粘度が  $5 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{秒}$  を超えないように前記案内手段の表面温度を  $300^\circ\text{C}$  以上に保持する請求項 3 から 5 のいずれかに記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 7】 急冷合金の厚さを  $50\ \mu\text{m}$  以上  $200\ \mu\text{m}$  以下にすることを特徴とする請求項 3 から 6 のいずれかに記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 8】 前記案内手段は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 80 体積%以上含む材料から構成されている請求項 3 から 7 のいずれかに記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 9】 前記冷却ロールは熱伝導率が  $50\text{ W/m/K}$  以上の材料から形成されている基材を有している請求項 3 から 8 のいずれかに記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 10】 前記冷却ロールは炭素鋼、タングステン、鉄、銅、モリブデン、ベリリウム、または銅系の合金から形成された基材を有している請求項 3 から 9 のいずれかに記載の急冷合金の製造方法。

【請求項 1 1】 前記冷却ロールの基材の表面には、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の膜厚にてクロム、ニッケル、または、それらを組み合わせためっきが施されていることを特徴とする請求項 1 0 載の急冷合金の製造方法。

【請求項 1 2】 請求項 3 から 1 1 のいずれかに記載の製造方法によって作製された急冷合金を用意する工程と、

前記急冷合金に対する熱処理を行う工程と、  
を包含する鉄基永久磁石の製造方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 2 に記載の製造方法によって作製された鉄基永久磁石の粉末を用意する工程と、

前記粉末を用いてボンド磁石を作製する工程と  
を包含するボンド磁石の製造方法。

【請求項 1 4】 組成式が  $(\text{Fe}_{1-m}\text{T}_m)_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$  (T は Co および Ni からなる群から選択された 1 種以上の元素、Q は B および C からなる群から選択された 1 種以上の元素、R は希土類金属元素、M は、Al、Si、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、Au および Ag からなる群から選択された一種以上の元素) で表現され、組成比率  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $m$ 、および  $n$  が、それぞれ、

$10 < x \leq 20$  原子%、

$6 \leq y < 10$  原子%、

$0.5 \leq z \leq 6$  原子%、

$0 \leq m \leq 0.5$ 、および

$0 \leq n \leq 5$  原子%、

を満足する急冷合金であって、

厚さが  $50\mu\text{m}$  以上  $200\mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、

上面および下面に結晶組織が形成されていることを特徴とする急冷合金。

【請求項 1 5】 前記結晶組織は、

結晶の平均長軸長さが  $1\text{nm}$  以上  $50\text{nm}$  以下の強磁性硼化物相と、

平均粒径  $20\text{nm}$  以上  $200\text{nm}$  以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相とを含んでいる請求項 1 4 に記載の急冷合金。

【請求項 1 6】 前記上面の結晶組織および下面の結晶組織に挟まれた領域に非晶質部分が存在する請求項 1 4 または 1 5 に記載の急冷合金。

【請求項 1 7】 厚さが 8 0  $\mu$  m 以上である請求項 1 4 から 1 6 のいずれかに記載の急冷合金。

【請求項 1 8】 請求項 1 4 から 1 7 のいずれかに記載の急冷合金から作製された磁粉。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液体急冷法によって鉄基永久磁石を製造する方法に関する。特に本発明は、従来よりも高速で回転する冷却ロールを用いるストリップキャスト法によって良質のナノコンポジット磁石を量産するのに適した鉄基永久磁石のための急冷合金製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

液体急冷法を用いて鉄基希土類合金磁石（鉄基永久磁石）用の急冷合金を作製する場合、回転する冷却ロールの表面に対して上記合金の溶湯を接触させ、それによって合金溶湯を急冷し、凝固させる方法が用いられている。

【 0 0 0 3 】

このような冷却ロールを用いる液体急冷法は、主としてメルトスピニング法とストリップキャスト法とに分けられる。メルトスピニング法では、ノズルを用いて細い溶湯の噴流を形成し、高速回転する冷却ロールの表面に噴射することにより、幅が狭いリボン状の急冷合金（幅：1 m m 程度）を形成する。一方、ストリップキャスト法では、ノズルを用いない代わりに、合金溶湯を冷却ロールの表面に緩やかに供給する手段、または合金溶湯を一時的に貯める手段を介して、冷却ロールの表面に合金溶湯を接触させる。低速で回転する冷却ロール表面に溶湯を接触させると、合金溶湯はロール表面に対する密着性および溶湯粘度によってロール上に薄く引き上げられ、凝固する。

【 0 0 0 4 】

このようにストリップキャスト法ではノズルを用いないため、メルトスピニング法に比べて幅の広い急冷合金（幅：例えば数 cm 程度）を作製することができる。従って、ストリップキャスト法は、比較的冷却速度が遅くてもよい急冷合金を量産する場合に適している。

## 【 0 0 0 5 】

## 【発明が解決しようとする課題】

上述のストリップキャスト法において、ロールの回転速度を高めると、合金溶湯を十分に引き上げることが困難になる。メルトスピニング法に比べて、回転するロール表面に対する溶湯の密着度が低くいため、冷却ロールを高速で回転させると、溶湯がロール表面上で滑り、溶湯を引き上げられなくなるからである。これに対して、メルトスピニング法による場合は、ノズルを介して高い運動量を持つ溶湯の細い噴流を冷却ロール表面にぶつけるため、たとえ冷却ロールが高速回転している場合でも、所望の急冷凝固合金を形成することが可能である。

## 【 0 0 0 6 】

このような事情から、従来は、冷却速度を高める必要がある場合、メルトスピニング法を用いて冷却ロールの周速度を高め（例えば 20 m/秒以上）に設定していた。逆に冷却速度が遅くて良い場合は、ストリップキャスト法を用いて冷却ロールの周速度を低く（例えば 1 ~ 2 m/秒）設定していた。

## 【 0 0 0 7 】

鉄基希土類合金磁石を液体急冷法によって作製する場合、冷却速度を十分に高めないかぎり、所望の微細組織構造を得ることができないことがある。例えば、Nd - Fe - B 系化合物からなる硬磁性相と  $\alpha$ -Fe などの軟磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合したナノコンポジット磁石を製造する場合、従来、メルトスピニング法によらなければ冷却速度が不十分になるため、所望の急冷組織が得られなかった。従って、このようなナノコンポジット磁石をストリップキャスト法で量産することは実現されていなかった。

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、従来のストリップキャスト法によれば実現困難であるとされていた冷却速度を達成するため、高速（周速度：10 m/秒以上）で回転する冷却



ロールを用いるストリップキャスト法の開発を検討してきた。本発明者らが現在検討中のストリップキャスト法では、合金溶湯を傾斜した案内手段上に供給し、溶湯の自重を利用して案内手段上で合金溶湯の横方向流れを形成する。このようにして比較的大きな運動量を溶湯に与えることより、冷却ロール表面に溶湯をぶつけ、高速回転する冷却ロールの表面に溶湯を密着させることが可能になる。

## 【 0 0 0 9 】

しかしながら、本発明者らが検討している上記ストリップキャスト法によれば、急冷合金が頻繁に冷却ロールへ巻きついてしまうことがわかった。急冷合金が冷却ロールに巻きつくと、急冷工程は中断を余儀なくされ、急冷工程を継続することができなくなる。このことは、量産化実現にとって大きな支障となる。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高速回転する冷却ロールを用いたストリップキャスト法によって鉄基希土類合金磁石を歩留まりよく量産する方法を提供することにある。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明による鉄基永久磁石の製造方法は、溶湯急冷法によって鉄基永久磁石を製造する方法であって、表面の中心線粗さ  $R_a$  が  $20 \mu m$  以下の冷却ロールを  $10 m / 秒$  以上の表面周速度で回転させる工程と、前記鉄基永久磁石用原料合金の溶湯を、案内面が水平方向に対して  $1 \sim 80^\circ$  の角度を形成する案内手段上に供給し、前記合金溶湯を前記冷却ロールとの接触領域に移動させる工程と、前記合金溶湯を前記冷却ロールの表面に接触させることにより前記合金溶湯を急冷し、それによって急冷凝固合金を作製する工程とを包含する。

## 【 0 0 1 2 】

好ましい実施形態では、前記急冷凝固合金を作製する工程において、前記合金溶湯の 1 条あたりの溶湯急冷処理速度を  $0.7 kg / 分$  以上  $4 kg / 分$  未満の範囲内に調節する。

## 【 0 0 1 3 】

本発明による急冷合金の製造方法は、組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z-n}Q_x$

$R_yTi_zM_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Rは希土類金属元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素) で表現され、組成比率  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $m$ 、および  $n$  が、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 6$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、および  $0 \leq n \leq 5$  原子% を満足し、結晶の平均長軸長さが  $1 \text{ nm}$  以上  $50 \text{ nm}$  以下の強磁性硼化物相が平均粒径  $20 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下の  $R_2Fe_{14}B$  型化合物相の結晶粒界または亜粒界に分散する金属組織を有している鉄基永久磁石のための急冷合金の製造方法であって、中心線粗さ  $R_a$  が  $20 \mu\text{m}$  以下の冷却ロールを  $10 \text{ m/秒}$  以上の表面周速度で回転させる工程と、前記組成式を満足する合金溶湯を、案内面が水平方向に対して  $1 \sim 80^\circ$  の角度を形成する案内手段上に供給し、前記冷却ロールとの接触領域に前記合金溶湯を移動させる工程と、前記合金溶湯を前記冷却ロールの表面に接触させることにより前記合金溶湯を急冷し、それによって急冷凝固合金を作製する工程とを包含する。

## 【0014】

好ましい実施形態では、前記急冷凝固合金を作製する工程において、前記冷却ロールによって急冷される前記合金溶湯の1条あたりの溶湯急冷処理速度を  $0.7 \text{ kg/分}$  以上  $4 \text{ kg/分}$  未満の範囲内に調節する請求項3に記載の急冷合金の製造方法。

## 【0015】

好ましい実施形態では、前記合金溶湯の動粘度を  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$  以下に調節する。

## 【0016】

好ましい実施形態では、前記合金溶湯の動粘度が  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$  を超えないように前記案内手段の表面温度を  $300^\circ\text{C}$  以上に保持する。

## 【0017】

好ましい実施形態では、急冷合金の厚さを  $50 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下にする。

【0018】

好ましい実施形態において、前記案内手段は  $Al_2O_3$  を 80% 以上含む材料から構成されている。

【0019】

好ましい実施形態において、前記冷却ロールは熱伝導率が  $50 W/m/K$  以上の材料から形成されている基材を有している。

【0020】

好ましい実施形態において、前記冷却ロールは炭素鋼、タングステン、鉄、銅、モリブデン、ベリリウム、または銅系の合金から形成された基材を有している。

【0021】

好ましい実施形態において、前記冷却ロールの基材の表面には、 $1 \mu m \sim 100 \mu m$  の膜厚にてクロム、ニッケル、または、それらを組み合わせた鍍金が施されている。

【0022】

本発明による鉄基永久磁石の製造方法は、上記いずれかの製造方法によって作製された急冷合金を用意する工程と、前記急冷合金に対する熱処理を行う工程とを包含する。

【0023】

本発明によるボンド磁石の製造方法は、上記の製造方法によって作製された鉄基永久磁石の粉末を用意する工程と、前記粉末を用いてボンド磁石を作製する工程とを包含する。

【0024】

本発明による急冷合金は、組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$  (TはCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素、QはBおよびCからなる群から選択された1種以上の元素、Rは希土類金属元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された一種以上の元素) で表現され、組成比率 x、y、z、m、および n が、それぞれ、 $10 < x \leq 20$

原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 6$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、および  $0 \leq n \leq 5$  原子%を満足する急冷合金であって、厚さが  $50 \mu\text{m}$  以上  $200 \mu\text{m}$  以下の範囲内にあり、上面および下面に結晶組織が形成されている。

【0025】

好ましい実施形態において、前記結晶組織は、結晶の平均長軸長さが  $1 \text{ nm}$  以上  $50 \text{ nm}$  以下の強磁性硼化物相と、平均粒径  $20 \text{ nm}$  以上  $200 \text{ nm}$  以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相とを含んでいる。

【0026】

好ましい実施形態では、前記上面の結晶組織および下面の結晶組織に挟まれた領域に非晶質部分が存在する。

【0027】

好ましい実施形態では、厚さが  $80 \mu\text{m}$  以上である。

【0028】

本発明の磁粉は、上記いずれかの急冷合金から作製されていることを特徴とする。

【0029】

【発明の実施の形態】

まず、図1を参照しながら、本発明による製造方法において好適に用いられるストリップキャスト装置を説明する。

【0030】

この装置は、溶解坩堝1と、溶解坩堝1から供給される合金溶湯2を冷却するための冷却ロール3と、溶解坩堝1から冷却ロール3に溶湯2を導く案内手段（シュート）4とを備えている。

【0031】

溶解坩堝1は、合金原料を溶融することによって作製した溶湯2を案内手段4に対して略一定の供給量で供給することができる。この供給量は、溶解坩堝1を傾ける動作を制御することなどによって任意に調節され得る。

【0032】

冷却ロール3は、熱伝導性の良好な材料から形成されており、不図示の駆動装

置によって所定の回転速度で回転することができる。この回転速度を制御することにより、冷却ロール 3 の表面における周速度 ( $V_s$ ) を任意に調節することができる。この装置による冷却速度は、冷却ロール 3 の回転速度などを選択することによって、例えば、約  $10^2\text{℃/秒}$  ～ 約  $2 \times 10^4\text{℃/秒}$  の範囲で制御可能である。

## 【 0 0 3 3 】

案内手段 4 の溶湯案内面は、水平方向に対して傾斜し、冷却ロール 3 までの溶湯の流路を形成する。案内手段 4 の案内面と水平方向との間の角度 (傾斜角度)  $\alpha$  は溶湯の供給量 (レート) を微妙に制御するために重要なパラメータである。傾斜角度  $\alpha$  は、 $1^\circ$  以上  $80^\circ$  以下であることが好ましく、 $10^\circ$  以上  $45^\circ$  以下であることが更に好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

案内手段 4 の先端部と冷却ロール 3 の表面との距離は数 mm 以下に保たれる。案内手段 4 は、その先端部と冷却ロール 3 の中心とを結ぶ線が垂直方向に対して  $0^\circ$  以上  $90^\circ$  以下の角度  $\beta$  を形成するように配置される。

## 【 0 0 3 5 】

案内手段 4 上に供給された溶湯 2 は、案内手段 4 の先端部から冷却ロール 3 の表面に対して水平方向の運動量をもって供給され、冷却ロール 3 の表面に溶湯のパドル 2 a を形成する。案内手段 4 は、溶解坩堝 1 から所定の流量で連続的に供給される溶湯 2 を一時的に貯湯するようにして流速を遅延し、溶湯 2 の流れを整流することができる。回転する冷却ロール 3 の外周面上で凝固した合金溶湯 2 は、急冷合金 5 となって冷却ロール 3 から離れる。

## 【 0 0 3 6 】

図 2 は、案内手段 4 の上面を示す斜視図である。この案内手段 4 は、一箇所を受けた溶湯を先端部に案内するガイドを有している。これらガイドの一部は、流路の両側だけではなく、中央部にも存在し、溶湯流れを 2 条に分けることができる。図 2 の例では、2 条の溶湯流れの各々の幅が  $10\text{ mm}$  に規定され、また、各条の溶湯は  $10\text{ mm}$  の間隔で冷却ロール表面に供給される。このようなガイドを持つ案内手段 4 によれば、冷却ロール 3 の胴長方向 (軸線方向: 図 1 の紙面に垂

直な方向)において、一定幅にわたって略均一な厚さに広げた状態で溶湯 2 を供給することができる。なお、このときのリボン幅(急冷合金の幅)は 5 ~ 2 0 m m に設定される。リボン幅が 5 m m を下回ると量産性が低下し、2 0 m m を超えると安定したキャスティングを行うことが難しくなるからである。

## 【 0 0 3 7 】

なお、案内手段 4 は、上記機能に加えて、冷却ロール 3 に達する直前の溶湯 2 の温度を調整する機能をも有している。図 1 の例では、案内手段 4 の下部に加熱ヒータ 6 が配置され、これによって案内手段 4 の温度が制御されている。案内手段 4 上における溶湯 2 の温度は、液相線温度よりも 1 0 0 °C 以上高い温度であることが望ましい。溶湯 2 の温度が低すぎると、急冷後の合金特性に悪影響を及ぼす初晶が局所的に核発生し、これが凝固後に残存してしまうことがあるからである。また、溶湯粘度が上昇する結果、冷却ロール 3 が溶湯を安定して持ち上げることが難しくなる。

## 【 0 0 3 8 】

このようなストリップキャスト装置に用いられる冷却ロール 3 の表面には、通常、微細な凹凸が存在する。冷却ロール 3 の表面粗度が大きくなると、ロール表面に存在する微細な凹部のために合金溶湯と冷却ロール 3 の表面との実効的な接触面積が減少してしまうことになる。

## 【 0 0 3 9 】

図 3 は、周速度 1 0 m / 秒で回転する冷却ロール 3 の表面に接触する溶湯の断面形状を模式的に示している。冷却ロール 3 の表面と溶湯の下面との間に雰囲気ガスが巻き込まれ、多数のエアーポケットが形成される。冷却ロール 3 の表面粗度が大きいほど、ロール表面と溶湯との実効的な接触面積は低下する。その結果、冷却ロール 3 による溶湯からの抜熱量が低下し、合金溶湯 2 の冷却速度が実質的に減少してしまう。このようにして冷却ロール 3 による冷却能力が低下すると、冷却ロール 3 と接して凝固しつつある急冷合金 5 の温度が十分に低下しなくなる。

## 【 0 0 4 0 】

急冷合金 5 は、凝固に際して収縮するが、この凝固収縮が不十分になる程、回

転する冷却ロール3から剥離しにくく、冷却ロール3に巻きつきやすくなる。そして、リボン状の急冷合金5が冷却ロール3に巻きつくと、冷却工程を継続できなくなってしまう。特にストリップキャスト法による場合は、溶湯がロール表面に接触している部分のロール周方向サイズがメルトスピニング法と比べて長いいため、急冷合金5が冷却ロール3に巻きつきやすいという問題がある。

## 【0041】

一方、メルトスピニング法によれば、図4に示すように、ノズルを介して比較的少量の合金溶湯を冷却ロール3の表面に噴射し、溶湯をロール表面に押し付けるため、冷却ロール3の表面粗度が大きい場合でも、ロール表面と溶湯との間の密着性は良く、冷却能力が高くなるため、合金溶湯を十分な速度で均一に冷却することが容易である。

## 【0042】

以上説明したように、本発明で採用するタイプのストリップキャスト法による場合は、冷却ロール3を周速度10m/秒以上で高速回転させていると、冷却ロール3の表面における中心線粗さRaが急冷合金5の冷却ロール3への巻きつきに重要な影響を与える。本発明者の実験によると、冷却ロール3の表面における中心線粗さRaが20 $\mu$ m以下であれば、十分な冷却効果が得られるため、急冷合金5が冷却ロール3に巻きついてしまうことを防止できることがわかった。

## 【0043】

以上のことから、本発明では、冷却ロール表面の中心線粗さRaを20 $\mu$ m以下に設定する。なお、量産レベルで安定した操業を継続するには、冷却ロール表面の中心線粗さRaは13 $\mu$ m以下に設定することが好ましく、7 $\mu$ m以下に設定することが更に好ましい。

## 【0044】

また、本発明で採用するストリップキャスト法では、図1に示すように、合金溶湯2が傾斜した案内手段4上をゆっくりと流れるため、高速回転する冷却ロール3の表面上に適切なパドル2aを形成するには、合金溶湯2の動粘度の大きさが重要である。実験によると、合金溶湯2の動粘度が $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$ を超える場合、冷却ロール3上でパドル2aが形成されず、溶湯2がスプラッシュとな

り急冷されなくなってしまうことがわかった。このため、合金溶湯 2 の動粘度は  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$  以下に調節することが好ましく、 $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{秒}$  以下に調節することが更に好ましい。

## 【0045】

合金溶湯 2 の動粘度は、上記案内手段 4 の表面温度が低すぎると、冷却ロール 3 に流れ着く前に高くなりすぎる場合がある。案内手段 4 の表面温度が  $300^\circ\text{C}$  以下の場合、案内手段 4 上にて溶湯が冷却され、動粘度が  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{秒}$  を超えてしまうため、案内手段 4 の表面温度は  $300^\circ\text{C}$  以上に保持することが好ましい。案内手段 4 の表面温度は  $450^\circ\text{C}$  以上に保持することが好ましく、 $550^\circ\text{C}$  以上に保持することが更に好ましい。

## 【0046】

案内手段 4 の材質にはアルミナ、シリカ、ジルコニア、マグネシア、ムライトなどのセラミックス材料の他、ボロンナイトライド (BN) を用いることができる。鉄基希土類合金の溶湯との「ぬれ性」に優れ、また、希土類と反応しにくいアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を 80 体積%以上含む材料を用いることが好ましい。また、熱ショックによって案内手段 4 が割れないようにするためには、緻密質より多孔質セラミックスが好ましい。ただし、溶湯が流れる案内手段の表面は、できる限り滑らかにすることが好ましい。

## 【0047】

冷却ロール 3 によって安定して合金溶湯を急冷するためには、熱伝導率が  $50 \text{ W/m/K}$  以上の基材を用いて冷却ロールを作製することが好ましい。このような冷却ロール 3 の基材としては、銅および銅合金の他、鉄、炭素鋼、タングステン、モリブデン、ベリリウム、タンタルを用いることができる。溶湯を安定して冷却するためには、熱伝導が  $100 \text{ W/m/K}$  以上である銅および銅合金あるいはタングステン、モリブデン、ベリリウムを用いることが特に好ましい。

## 【0048】

冷却ロール 3 の基材の表面に厚さ  $1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$  のクロム、ニッケル、または、それらを組み合わせた鍍金膜でコートすることが好ましい。これにより、銅などの融点が低く、また硬度が低い冷却ロール基材の欠点を補うことができる。



。また、溶湯冷却中にロール表面に発生するロール基材の溶融および傷を抑制できる。その結果、ロール表面の中心線粗さ  $R_a$  を長期間  $20\ \mu\text{m}$  以下に保持できる。鍍金膜の厚さは、膜強度および熱伝導の観点から、 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  の範囲内にあることが好ましい。鍍金膜の更に好ましい厚さは  $5\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$  であり、最も好ましい厚さは  $10\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$  である。

## 【 0 0 4 9 】

なお、合金溶湯 2 の一条あたりの溶湯急冷処理速度が  $1\ \text{kg}/\text{分}$  未満の場合、冷却ロール上にパドル 2 a が形成されず、安定した溶湯急冷状態が維持できない。一方、合金溶湯 2 の一条あたりの溶湯急冷処理速度が  $4\ \text{kg}/\text{分}$  以上になると、ロール表面で形成しうるパドル 2 a の体積以上に溶湯 2 が供給されるため、余分な溶湯 2 はスプラッシュとなり急冷されない。従って、合金溶湯 2 の一条あたりの溶湯急冷処理速度は、 $0.7\ \text{kg}/\text{分}$  以上、 $4\ \text{kg}/\text{分}$  未満であることが好ましい。更に好ましい範囲は  $1\ \text{kg}/\text{分}$  以上  $3\ \text{kg}/\text{分}$  未満であり、最も好ましい範囲は  $1\ \text{kg}/\text{分}$  以上  $2\ \text{kg}/\text{分}$  未満である。量産性の観点からは、図 2 に示すようなガイドを用いて、冷却ロール上に供給する溶湯を複数条にすることが好ましい。複数条の溶湯を流す場合は、溶湯同士が接触しないような適切な間隔を設けることが望ましい。

## 【 0 0 5 0 】

以下、図 1 を参照しながら、本発明による急冷方法の実施形態を説明する。

## 【 0 0 5 1 】

図 1 の装置は、内部を不活性ガス雰囲気中で減圧状態にすることができる不図示のチャンバ内に配置される。酸化しやすい希土類元素 R や Fe を含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行するためである。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素 R と比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

冷却ロール 3 は、前述したように、その外周面が銅などの熱伝導性の良好な材料から形成されており、直径が例えば  $30\ \text{cm} \sim 100\ \text{cm}$  で、幅が例えば  $15$

c m ~ 1 0 0 c m の寸法を有する。

【 0 0 5 3 】

本実施形態では、冷却ロール 3 のロール表面速度を 1 0 m / 秒以上 2 6 m / 秒以下に設定する。ロール表面速度が 1 0 m / 秒未満になると、 $\alpha$ -F e 相が析出し、粗大化するという不都合が生じる。一方、ロール表面周速度が 2 6 m / 秒を超えると、ロール上に生成されるべき溶湯のパドル 2 a が安定せず、溶湯が跳ね飛ばされるような状態となる（スプラッシュが発生する）ため、所望の溶湯急冷状態を得ることができない。ロール表面速度のより好ましい範囲は、1 0 m / 秒以上 2 3 m / 秒以下であり、更に好ましい範囲は 1 0 m / 秒以上 2 0 m / 秒以下である。

【 0 0 5 4 】

パドル 2 a の生成状態は、ロール表面速度以外だけではなく、冷却ロール 3 への溶湯供給速度にも影響される。安定したパドル 2 a の生成状態を維持するには、冷却ロール 3 に供給する溶湯流れ 1 条あたりの溶湯供給速度を上述した範囲内に調節することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

急冷雰囲気圧力の、1. 3 k P a 以上 9 0 k P a 未満に調節することが好ましい。急冷雰囲気圧力が 1. 3 k P a 未満になると、冷却ロール表面に合金溶湯が張り付き、急冷合金をロールから剥離できなくなるおそれがある。一方、急冷雰囲気圧力が 9 0 k P a を超えて大きくなると、冷却ロール表面と合金溶湯との間に雰囲気ガスが巻き込まれ、ガスポケットが生じやすくなる。ガスポケットが形成されると、均一な急冷状態が得られず、不均質な急冷組織となるため、過冷却状態を安定して得ることができなくなる。急冷雰囲気圧力の好ましい圧力範囲は、1 0 k P a 以上 7 0 k P a 以下であり、より好ましい範囲は、1 0 k P a 以上 6 0 k P a 以下である。

【 0 0 5 6 】

以上のようにして合金溶湯を急冷する場合、冷却ロール表面に対する合金溶湯の密着性が向上し、高い冷却効果が均一に付与されるため、急冷合金が適切に形成され、冷却ロールに巻きつくというトラブルがほとんど生じなくなる。

【 0 0 5 7 】

## 〔 ナノコンポジット磁石の製造方法 〕

以下、図 1 に示すような装置を用い、強磁性の鉄基硼化物相が  $R_2Fe_{14}B$  系硬磁性相の粒界または亜粒界に存在するナノコンポジット磁石を製造する方法を説明する。

【 0 0 5 8 】

本実施形態では、組成式が  $(Fe_{1-m}T_m)_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$  で表現される合金の溶湯を形成し、急冷する。ここで、 $T$  は  $Co$  および  $Ni$  からなる群から選択された 1 種以上の元素、 $Q$  は  $B$  および  $C$  からなる群から選択された 1 種以上の元素、 $R$  は希土類金属元素、 $M$  は、 $Al$ 、 $Si$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Ga$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Pt$ 、 $Pb$ 、 $Au$  および  $Ag$  からなる群から選択された 1 種以上の元素である。また、組成比率  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $m$ 、および  $n$  が、それぞれ、 $10 < x \leq 20$  原子%、 $6 \leq y < 10$  原子%、 $0.5 \leq z \leq 6$  原子%、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、および  $0 \leq n \leq 5$  原子% を満足する。

【 0 0 5 9 】

本実施形態では、上記組成式を満足する合金溶湯を案内手段上に供給し、案内手段 4 上で合金溶湯の横方向流れを形成する。合金溶湯は、図 2 の案内手段 4 により 2 条に別れ、それぞれが、冷却ロールとの接触領域に供給される。冷却ロール 3 は、その表面における中心線粗さ  $R_a$  が約  $3 \sim 20 \mu m$  であり、表面周速度  $10 \sim 26 m/秒$  で回転している。冷却ロール 3 の表面に供給された合金溶湯は、急冷によって凝固し、リボン状の急冷合金 5 となる。

【 0 0 6 0 】

こうして作製された急冷合金 5 には、体積比率 60% 以上を占める硬磁性相が含まれているが、 $\alpha-Fe$  の析出・成長は抑制されている。 $\alpha-Fe$  の析出・成長が抑制された理由は、添加元素である  $Ti$  の働きによる。すなわち、 $Ti$  を添加したことにより、 $\alpha-Fe$  相の析出・成長のキネティクス (kinetics) が遅くなり、析出・成長に時間を要することとなるため、 $\alpha-Fe$  相の析出・成長が完了する前に  $Nd_2Fe_{14}B$  相の析出・成長が開始すると考えられる。このため、 $\alpha-Fe$  相が粗大化する前に  $Nd_2Fe_{14}B$  相が均一に分散した状態に大きく成

長する。TiはBに対する親和性が強く、鉄基硼化物の中に濃縮されやすいようである。鉄基硼化物内でTiとBが強く結合することにより、Ti添加は鉄基硼化物を安定化すると考えられる。

#### 【0061】

本発明によれば、Tiの働きによって鉄基硼化物や $\alpha$ -Fe相などの軟磁性相が微細化されるとともに、Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相が均一に分散し、しかもNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B相の体積比率が増加する。その結果、保磁力および磁化（残留磁束密度）が増加し、減磁曲線の角形性が向上する。

#### 【0062】

図5は、Tiの添加の有無により、急冷合金の断面組織構造がどのように変化するかを模式的に示している。

#### 【0063】

まず、図5からわかるように、ストリップキャスト法で作製した急冷合金（リボン）は、メルトスピニング法によって作製される急冷合金よりも厚くなるため、急冷合金の自由面（冷却ロールと接触しない面）近傍に結晶粒が形成される。また、ロール面（冷却ロールと接触する面）の近傍においても、結晶粒が形成される。これは、ロール面に不均一核が生成されやすく、不均一核の回りに結晶成長が進行しやすいためである。

#### 【0064】

Tiを添加した場合、形成される結晶粒は全般に小さく、特に、 $\alpha$ -Feは微細で数も少ない。更に、Tiを添加した場合は、鉄基硼化物（Fe-B）が析出している。これに対し、Tiを添加しなかった場合、結晶粒のサイズは大きく、特に $\alpha$ -Feが粗大である。自由面の冷却速度は、急冷合金が厚くなるほど、低下するため、急冷合金が厚くなるほど、粗大な結晶粒が自由面側に形成されやすくなる。このため、急冷合金を厚くするほど、最終的に得られる磁石特性が低下してしまう。しかし、Tiの添加は、結晶粒の粗大化を抑制する効果があるため、急冷合金を厚く形成しやすくなる。本実施形態の場合、急冷合金の厚さを50～200 $\mu$ m程度の範囲に設定することが可能である。粉碎後のおける粉末粒子の形状や磁気特性の観点から、急冷合金の好ましい厚さは、60～150 $\mu$ mで

あり、更に好ましい厚さは、 $70 \sim 120 \mu\text{m}$ である。このように本発明によれば、従来技術では困難であった厚さ $80 \mu\text{m}$ 以上の急冷合金を作製して優れた磁気特性を持つナノコンポジット磁石を得ることができる。なお、図5においては、各結晶粒を模式的に実際よりも大きく記載している。現実の各結晶粒のサイズは図示できない程度に小さい。

## 【0065】

本実施形態にかかる高速ストリップキャスト法によれば、急冷合金の断面中央部分では非晶質が存在しても、自由面およびロール面の側に結晶質部分が存在する。そして、Tiを添加した場合、 $\alpha\text{-Fe}$ の粗大化が抑制されるため、磁石特性が優れたものとなる。冷却ロールの周速度がストリップキャスト法としては従来よりも格段に速いため、結晶粒は粗大化せず、ナノコンポジット磁石に適した組織構造を持った急冷合金が得られる。また、急冷後の合金（リボン）は、その自由面およびロール面の両面近傍に結晶相が存在する組織構造を有しているため、熱処理前に急冷合金を粉砕する場合でも、急冷合金の粉砕が容易になり、粉砕効率が向上する。

## 【0066】

なお、本実施形態の製造方法によって最終的に得られるナノコンポジット磁石をモータに使用したとき、強い減磁界が磁石に作用しても十分なレベルの磁化を保持し続けるためには、 $600 \text{ kA/m}$ 以上の高い固有保磁力を有することが望まれる。このように高い保磁力を実現するには、急冷合金の金属組織中に含まれる $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の体積比率を60%以上にすることが必要になる。

## 【0067】

本実施形態における鉄基希土類合金の組成は、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相型化合物の化学量論組成に比べてR濃度が低く、B濃度が高い。このような組成においては、Tiの添加により、過剰に存在するBが鉄と結合し、鉄基硼化物を形成しやすくなる。Tiの添加によって得られる鉄基硼化物は、ナノメートルオーダーのサイズを持ち、強磁性である。Tiの添加は、粗大なFeの析出を抑制するだけでなく、上記の微細な強磁性鉄基硼化物を生成するため、この鉄基硼化物と $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相とが交換相互作用によって強固に結合し、磁化の低下を招来するこ

となく、 $R_2Fe_{14}B$ と同一の化学量論組成を有する鉄基希土類合金磁石と同等レベルの硬磁気特性を発現することが可能になる。

#### 【0068】

本実施形態における鉄基希土類合金磁石の場合、硬磁性である $R_2Fe_{14}B$ 相に加え、飽和磁化の値が $R_2Fe_{14}B$ 相と同等レベル以上の軟磁性鉄基硼化物を同一組織内に含むため、磁石のリコイル透磁率 $\mu_r$ が、同程度の保磁力 $H_{cJ}$ を有する合金では、鉄基硼化物を含まない鉄基希土類合金磁石に比べて高くなる。具体的には、本実施形態の鉄基希土類合金磁石におけるリコイル透磁率 $\mu_r$ は、1.1～2の値を示す。

#### 【0069】

なお、本発明では、冷却ロールの周速度がストリップキャスト法としては従来に比べて格段に速いが、メルトスピニング法で実現されている周速度（例えば20m/秒以上）に比べると遅いため、もしTiを添加しなければ、 $\alpha-Fe$ が $R_2Fe_{14}B$ 系化合物に優先して析出し、粗大化してしまう。

#### 【0070】

以上説明した急冷方法によって得られた急冷合金は、粉碎された後、熱処理を受ける。最終的に得られる粉末粒子のサイズは10～300 $\mu m$ であり、また、粉末粒子の短軸サイズに長軸サイズの平均比率（アスペクト比）は0.3～1.0程度である。本実施形態で作製した急冷合金の厚さが粉末粒径に対して十分に厚いため、等軸形状に近い形状の粉末粒子が得られやすい。これに対し、通常のメルトスピニングによって作製した急冷合金の厚さは20～40 $\mu m$ 程度と薄いため、本実施形態と同じ粉碎条件では、アスペクト比の小さいフレーク状の粉末粒子が得られる。本実施形態で得られる磁粉は、アスペクト比が1に近いいため、充填性や流動性に優れ、ボンド磁石に最適である。

#### 【0071】

本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を5℃/秒～20℃/秒として、550℃以上850℃以下の温度で30秒以上20分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、急冷合金のアモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジッ

ト組織構造が形成される。本発明によれば、熱処理の開始時点で既に微細な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相が全体の 60 体積%以上存在しているため、 $\alpha\text{-Fe}$  相や他の結晶相の粗大化が抑制され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。

## 【0072】

なお、熱処理温度が  $550^\circ\text{C}$  を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が十分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が  $850^\circ\text{C}$  を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度  $B_r$  が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は  $550^\circ\text{C}$  以上  $850^\circ\text{C}$  以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は  $570^\circ\text{C}$  以上  $820^\circ\text{C}$  以下である。

## 【0073】

上記熱処理後における鉄基希土類合金は、結晶の平均長軸長さが  $1\text{ nm}$  以上  $50\text{ nm}$  以下の強磁性硼化物相が平均粒径  $20\text{ nm}$  以上  $200\text{ nm}$  以下の  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相の結晶粒界または亜粒界に分散する金属組織を有している。

## 【0074】

本発明による場合、最終的に鉄基硼化物や  $\alpha\text{-Fe}$  などの軟磁性相が存在していても、軟磁性相と硬磁性相とが交換相互作用によって磁氣的に結合するため、優れた磁気特性が発揮される。

## 【0075】

熱処理後における  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相のサイズ（平均長軸長さ）は、単軸結晶粒径である  $300\text{ nm}$  以下となる必要があり、 $20\text{ nm}$  以上  $200\text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $20\text{ nm}$  以上  $100\text{ nm}$  以下であることが更に好ましい。これに対し、鉄基硼化物相や  $\alpha\text{-Fe}$  相の平均結晶粒径が  $50\text{ nm}$  を超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(BH)_{\text{max}}$  が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が  $1\text{ nm}$  を下回ると、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や  $\alpha\text{-Fe}$  相などの軟磁性相の平均長軸長さは  $1\text{ nm}$  以上  $50\text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $30\text{ nm}$  以下であることが更に好ましい。

## 【0076】

## 〔組成の限定理由〕

Qは、その全量がB（硼素）から構成されるか、または、BおよびC（炭素）の組み合わせから構成される。Qの総量に対するCの原子比率割合は0.5以下であることが好ましい。

## 【0077】

Qの組成比率xが10原子%以下になると、急冷時の冷却速度が $10^2$ ℃/秒～ $10^5$ ℃/秒程度と比較的遅い場合、 $R_2Fe_{14}B$ 型結晶相とアモルファス相とが混在する急冷合金を作製することが困難になり、その後に熱処理を施しても高い保磁力が得られない。一方、Qの組成比率xが20原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増し、同時に、構成相中で最も高い飽和磁化を有する $\alpha-Fe$ の存在比率が減少するため、残留磁束密度 $B_r$ が低下してしまう。以上のことから、Qの組成比率xは10原子%を超え、20原子%以下となるように設定することが好ましい。より好ましい組成比率xの範囲は10原子%以上17原子%以下である。

## 【0078】

Rは、希土類元素（Yを含む）の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が不可避免的に混入する不純物として存在する場合は、磁気特性上、問題ない。従って、0.5原子%以下のLaやCeを含有する場合は、LaやCeを実質的に含まないといえる。

## 【0079】

Rは、より具体的には、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび／またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の6原子%未満になると、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、高い保磁力 $H_{cJ}$ を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%以上になると、強磁性を有する鉄基硼化物や $\alpha-Fe$ の存在量が低下する。故に、希土類元素Rの組成比率yは6原子



%以上10原子%未満の範囲、例えば、6原子%以上9.5原子%以下に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は8原子%以上9.3原子%以下であり、最も好ましいRの範囲は8.3原子%以上9.0原子%以下である。

## 【0080】

Tiの添加は、合金溶湯の急冷中に硬磁性相を軟磁性相よりも早くに析出・成長させるという効果を発揮するとともに、保磁力 $H_{cJ}$ および残留磁束密度 $B_r$ の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させる。

## 【0081】

Tiの組成比率 $z$ が全体の0.5原子%未満になると、Ti添加の効果が充分に発現しない。一方、Tiの組成比率 $z$ が全体の6原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度 $B_r$ の低下を招来しやすい。以上のことから、Tiの組成比率 $z$ は0.5原子%以上6原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましい $z$ の範囲の下限は1.0原子%であり、より好ましい $z$ の範囲の上限は5原子%である。更に好ましい $z$ の範囲の上限は4原子%である。

## 【0082】

また、Qの組成比率 $x$ が高いほど、Q（例えば硼素）を過剰に含むアモルファス相が形成されやすいので、Tiの組成比率 $z$ を高くすることが好ましい。具体的には、 $z/x \geq 0.1$ を満足させるように組成比率を調節することが好ましく、 $z/x \geq 0.15$ を満足させることがより好ましい。

## 【0083】

種々の効果を得る為、金属元素Mを添加しても良い。Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Ga、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Pt、Pb、AuおよびAgからなる群から選択された1種以上の元素である。

## 【0084】

Feは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの1種または二種の遷移金属元素（T）で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するTの置換量が50%を超えると、0.7T以上の高い残留

磁束密度  $B_r$  が得られない。このため、置換量は 0 % 以上 5 0 % 以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Fe の一部を Co で置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$  相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。Co による Fe 置換量の好ましい範囲は 0. 5 % 以上 4 0 % 以下である。

## 【 0 0 8 5 】

## 【実施例】

原子比率で  $Nd_9Fe_{73}B_{12.6}C_{1.4}Ti_3Nb_1$  の組成を有するように、純度 9 9 . 5 % 以上の B、C、Fe、Nb、Ti、および Nd の金属を用いて総量が 5 k g となるように秤量した。これらの金属をアルミナ製坩堝内に投入し、圧力 3 5 k P a の大気雰囲気中で高周波加熱により溶解した。溶解温度は 1 3 5 0 ° C とした。溶解後、坩堝を傾転し、溶湯を多孔質セラミックス製の案内手段上に供給し、冷却ロールの表面へ導いた。案内手段の表面温度はヒータによって 6 0 0 ° C に保持した。また、案内手段上において溶湯がロールへ向かってスムーズに流れるように、案内手段を水平方向に対して 2 0 ° (= 角度  $\alpha$ ) だけ傾けた。また、溶湯は、ロールの直上部から坩堝の位置へ 4 0 ° (= 角度  $\beta$ ) だけ傾斜した位置に注がれるように案内手段を配置した。なお、本実施例における案内手段は、坩堝から受けた溶湯の流れを 2 条に分けてロールへ供給するための溶湯ガイドを有している。

## 【 0 0 8 6 】

冷却ロールは 1 4 m / 秒の表面周速度で回転させた。坩堝の傾転角を調整することにより、案内手段上を流れる溶湯の供給速度を 1 条あたり 1 . 5 k g / 分になるよう調整した。本実施例では、表面の中心線粗さ  $R_a$  が 5  $\mu$  m の純銅製ロールを用いた。ロール温度の上昇はロール内部の水冷によって防止した。

## 【 0 0 8 7 】

得られた急冷合金の組織を Cu K  $\alpha$  の特性 X 線により調べたところ、 $Nd_2Fe_{14}B$  の回折ピークとともに、 $Fe_{23}B_6$  および  $\alpha$ -Fe が混在している急冷合金組織であることを確認した。

## 【 0 0 8 8 】

図 6 は、得られた急冷合金の粉末 X R D を示し、図 7 は振動型磁力計を用いて測定した急冷合金の減磁曲線を示す。図 6 および図 7 において、「a s - c a s t」と記載している曲線が急冷合金に関するものである。

## 【 0 0 8 9 】

次に、急冷合金をパワーミルによって粉碎した。その後、大気ガスで流気し、炉内温度を 7 4 0 ℃ に保持したフープベルト式連続熱処理内に急冷合金粉末を供給して熱処理を施した。このとき給粉速度は 3 0 g / 分に保持した。

## 【 0 0 9 0 】

熱処理後における粉末 X R D および減磁曲線も、それぞれ、図 6 および図 7 に示している。図 6 および図 7 において、熱処理後のデータは「a s - a n n e a l」と記載された曲線で示されている。熱処理後の磁気特性を以下の表 1 に示す。

## 【 0 0 9 1 】

【表 1】

	磁気特性		
	$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m <sup>3</sup> )
実施例 1	0.80	1027.8	105.61

## 【 0 0 9 2 】

図 7 および表 1 からわかるように、本実施例の製造方法を用いて作製した鉄基永久磁石は良好な磁気特性を発揮している。

## 【 0 0 9 3 】

次に、熱処理後の微細金属組織を透過型電子顕微鏡 (T E M) にて観測した。その結果、熱処理後の組織内には、平均粒径 4 0 n m 程度の結晶粒と、その粒界に 1 0 n m 程度の微細結晶粒とが存在していることがわかった。また、H R T E M (高解像透過電子顕微鏡) による金属組織解析の結果、平均粒径 4 0 n m 程度の結晶粒は  $Nd_2Fe_{14}B$  であり、その粒界には  $Fe_{23}B_6$  または  $Fe_3B$  の鉄基硼化物が存在していることを確認した。

## 【 0 0 9 4 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、量産化可能なストリップキャスト法を用いて安価に鉄基希土類合金磁石を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の製造方法に好適に用いられるストリップキャスト装置の構成を示す図である。

【図 2】

図 1 のストリップキャスト装置に用いられる案内手段 4 の構成を示す斜視図である。

【図 3】

ストリップキャスト法に用いる冷却ロールの表面における中心線粗さ  $R_a$  が合金溶湯の急冷に与える影響を示す図である。

【図 4】

メルトスピニング法に用いる冷却ロールの表面における中心線粗さ  $R_a$  が合金溶湯の急冷に与える影響を示す図である。

【図 5】

ストリップキャスト法で形成された急冷合金の組織構造を示す断面図であり、(a) は  $Ti$  を添加した  $R-T-B$  系合金の断面を示し、(b) は  $Ti$  を添加しない従来の  $R-T-B$  系合金の断面を示している。

【図 6】

本発明の実施例に関する粉末 XRD のグラフである。「 $as-cast$ 」と記載している曲線が急冷合金に関するものであり、「 $as-anneal$ 」と記載している曲線が熱処理後における合金に関するものである。

【図 7】

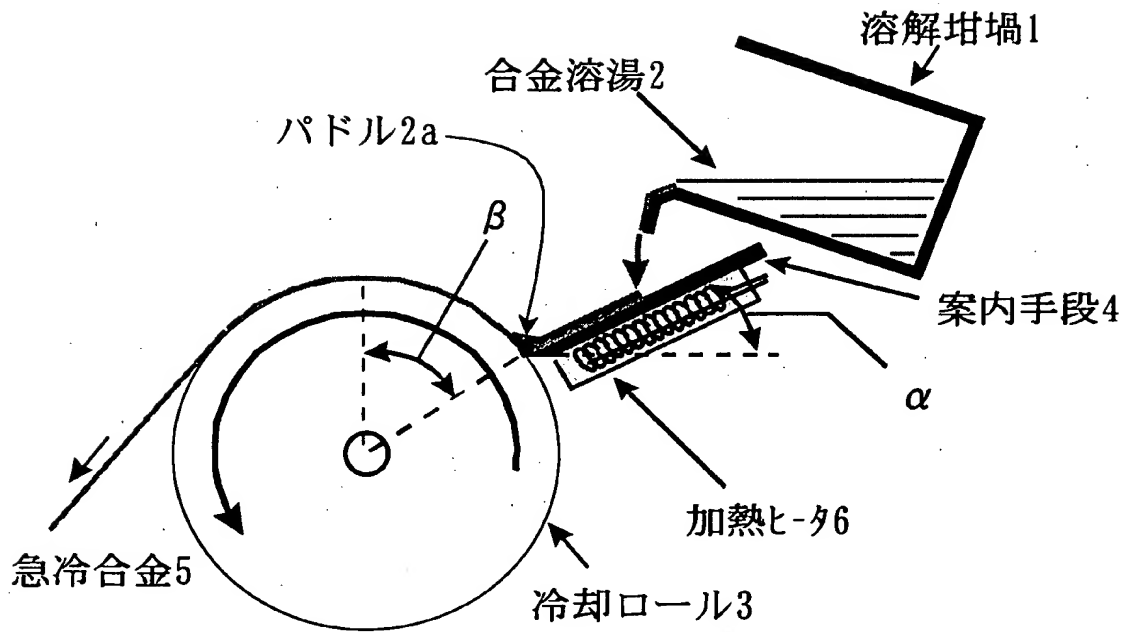
振動型磁力計を用いて測定した本発明の実施例に関する減磁曲線のグラフである。「 $as-cast$ 」と記載している曲線が急冷合金に関するものであり、「 $as-anneal$ 」と記載している曲線が熱処理後における合金に関するものである。

【符号の説明】

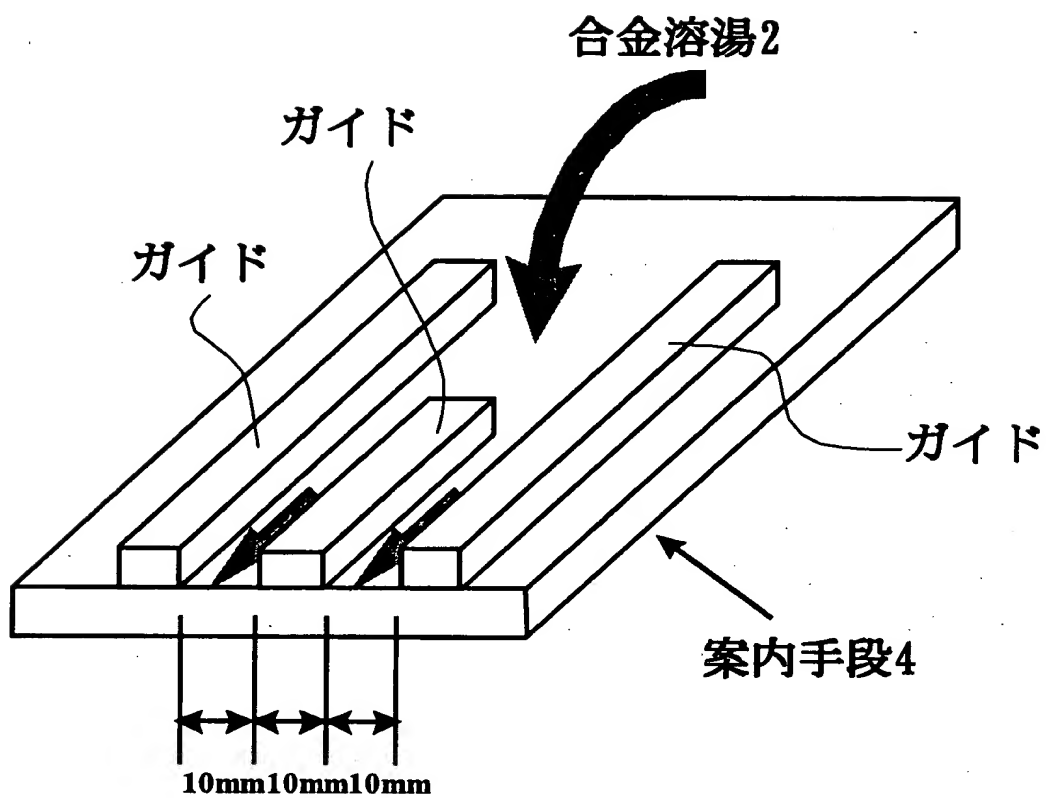
- 1        坩 埚
- 2        合金溶湯
- 2 a      パドル（湯溜まり）
- 3        冷却ロール
- 4        案内手段（シュート）
- 5        急冷合金
- 6        圧延ロール

【書類名】 図面

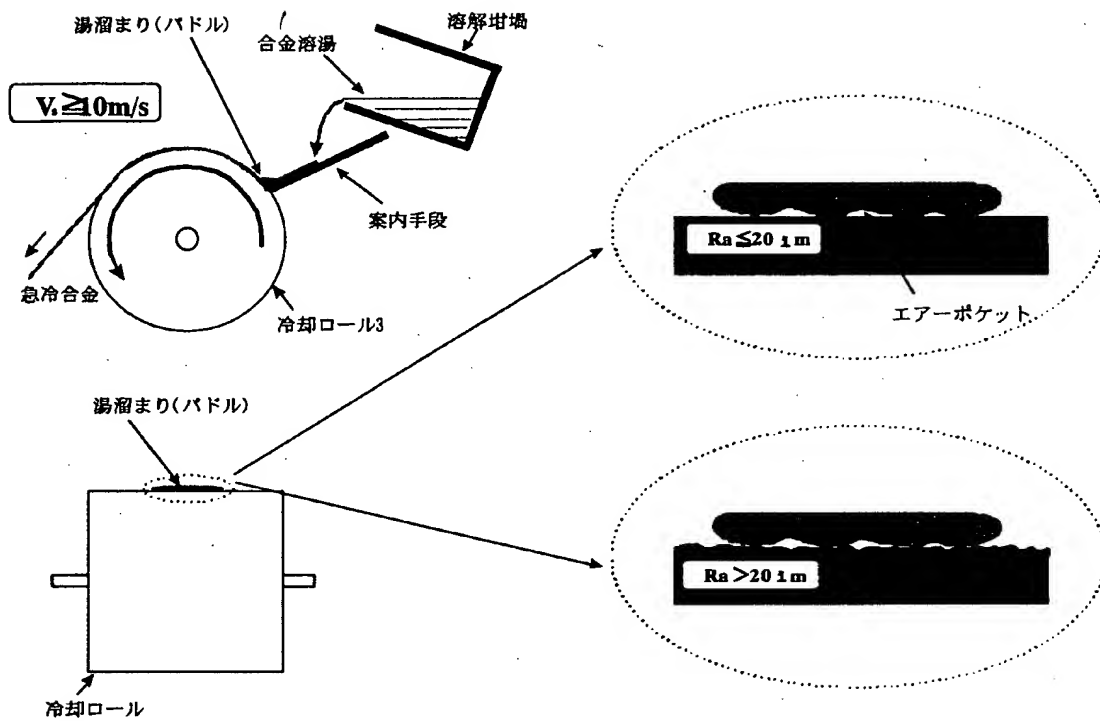
【図1】



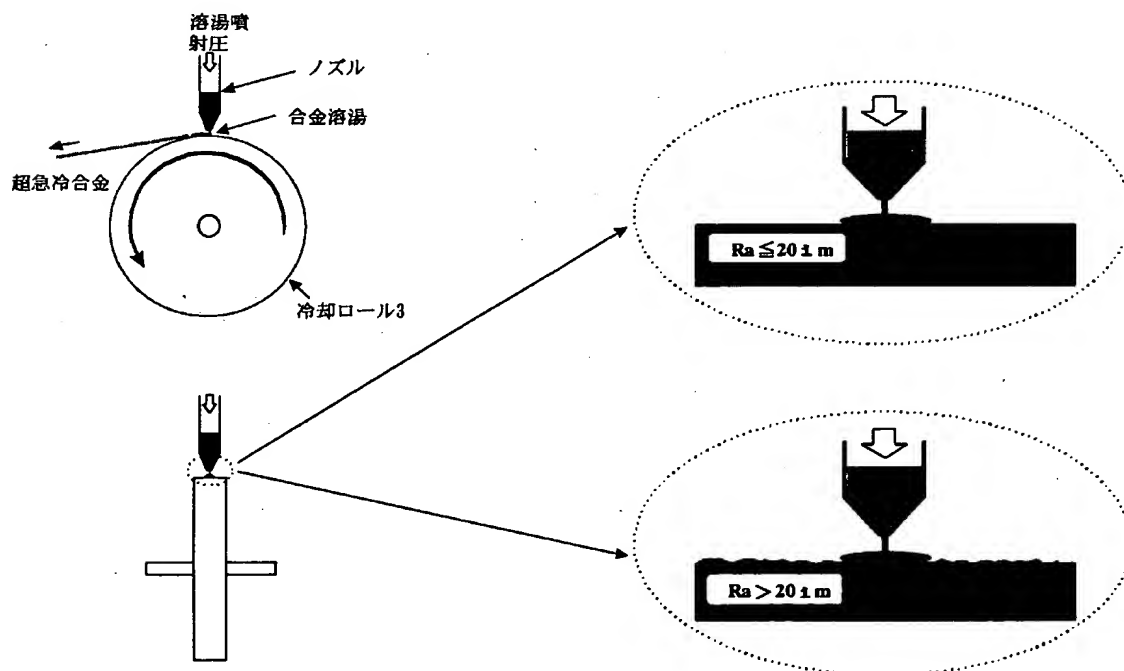
【図2】



【図 3】

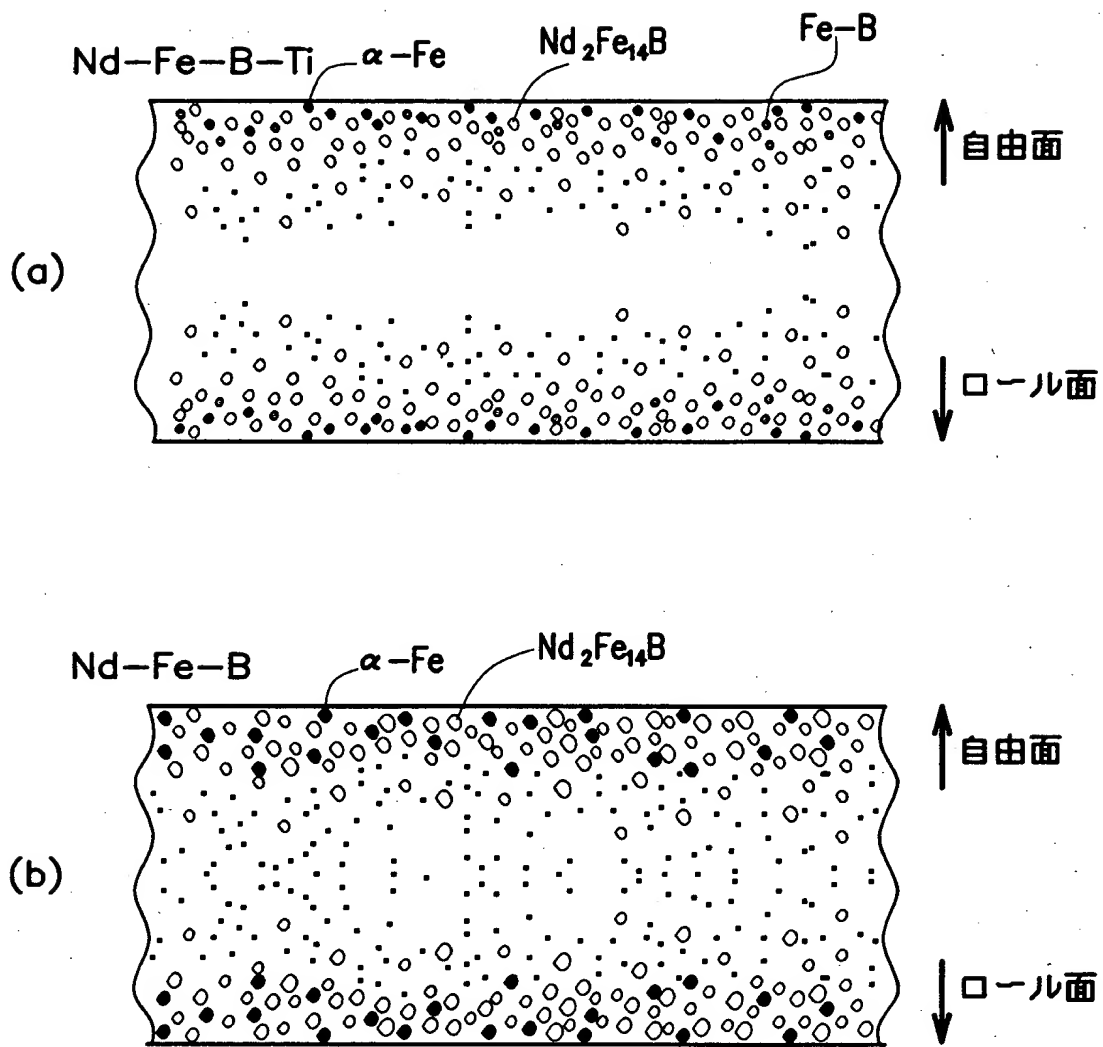


【図 4】

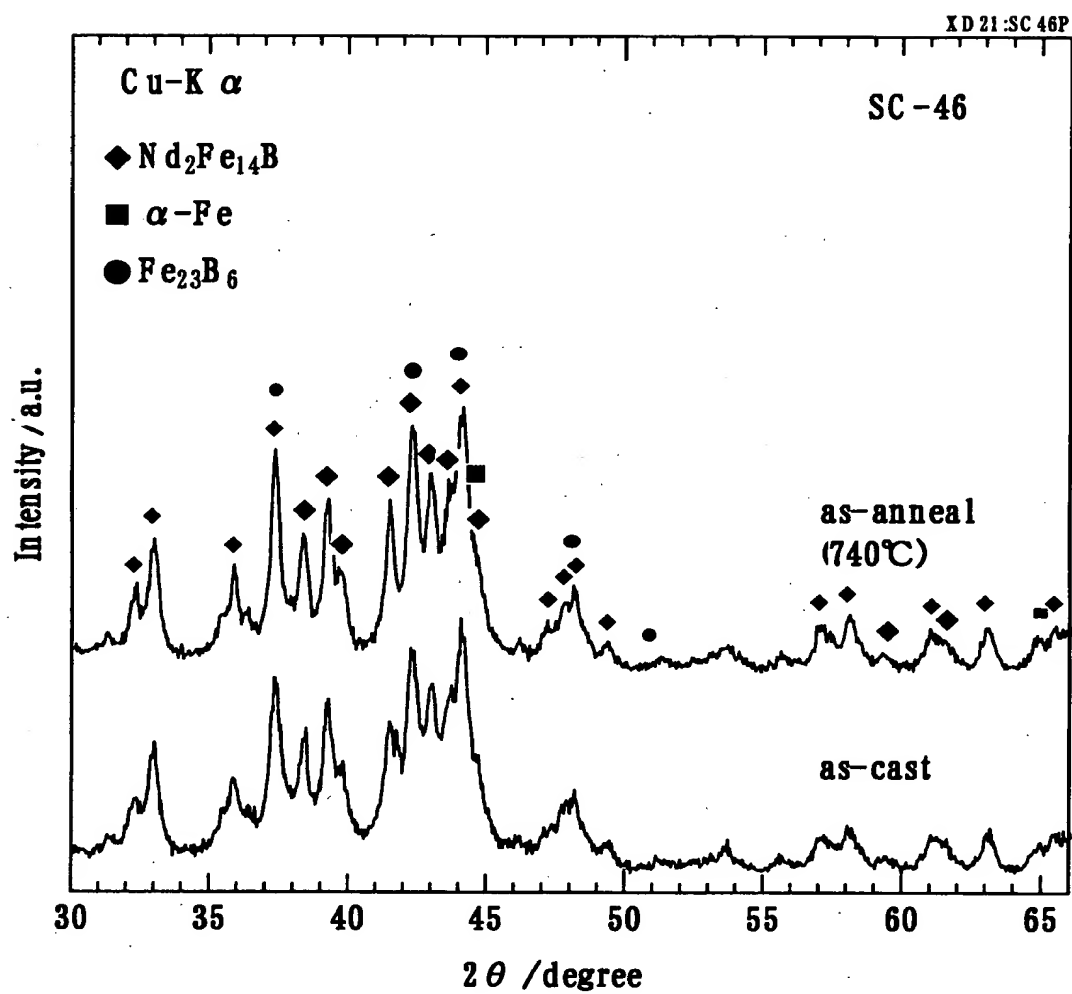




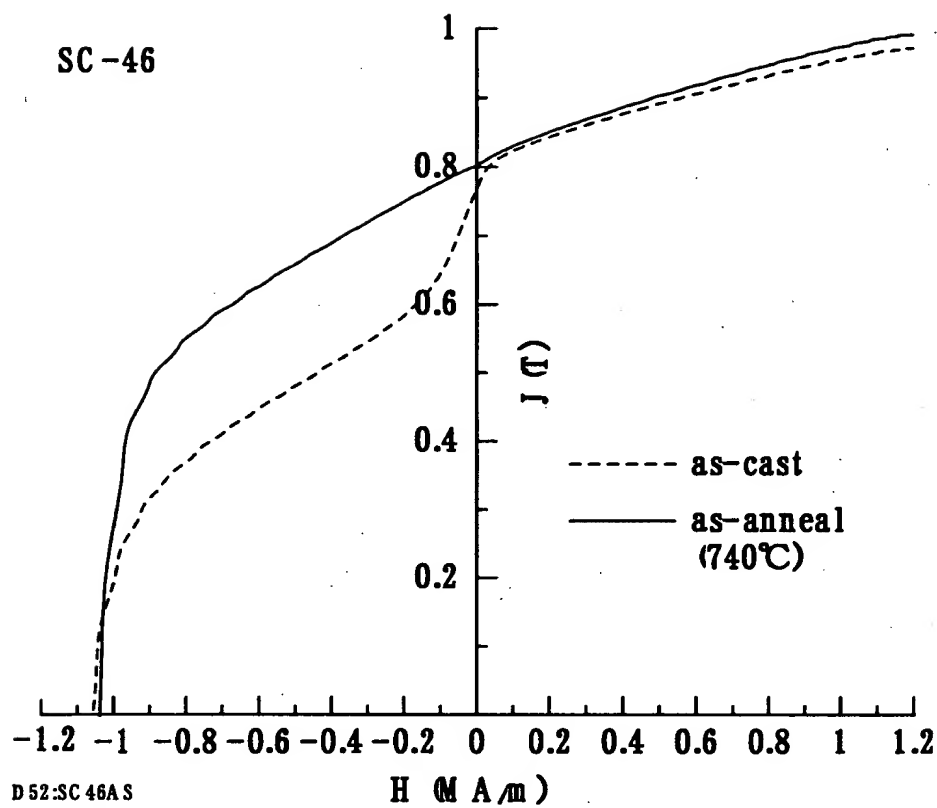
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高速回転する冷却ロールを用いたストリップキャスト法によって鉄基希土類合金磁石を歩留まりよく量産する。

【解決手段】 ストリップキャスト法によって鉄基永久磁石用急冷凝固合金を製造する方法であって、表面の中心線粗さ  $R_a$  が  $20\mu m$  以下の冷却ロールを  $10m/秒$  以上の表面周速度で回転させる。鉄基永久磁石用原料合金の溶湯を案内手段上に供給し、案内手段上で前記合金溶湯の横方向流れを形成し、それによって、前記合金溶湯を前記冷却ロールとの接触領域に移動させる。合金溶湯を冷却ロールの表面に接触させることにより、合金溶湯を急冷し、それによって急冷凝固合金を作製する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183417]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名 住友特殊金属株式会社